ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 MAI 1942.

PRÉSIDENCE DE M. GABRIEL BERTRAND.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Notice nécrologique sur HENRI LAGATU,
par M. **MAURICE JAVILLIER**.

HENRI LAGATU, Correspondant de l'Académie pour la Section d'Économie rurale, est décédé le 31 janvier dernier dans sa 80e année. Nous perdons en lui un chimiste-agronome de haute conscience et de grande originalité.

Breton d'origine, Lagatu obtient la licence ès sciences physiques à la Faculté de Bordeaux, puis, tenté par les sciences biologiques et orienté vers l'Institut Agronomique par G. Wéry, il devient ingénieur-agronome (1890). Il fréquente quelque temps le laboratoire de Müntz; mais, dès 1891, après un concours où se manifestent les sérieuses qualités de son esprit, il devient professeur de chimie à l'École nationale d'Agriculture de Montpellier. Il devait occuper cette chaire pendant 38 ans et trouver dans l'exercice de ses devoirs professionnels et dans l'application de sa pensée à la recherche scientifique les seules satisfactions auxquelles il attachât un très haut prix. A dire vrai, il avait aussi une âme d'artiste — et d'artiste assez généreux pour aider bien des jeunes à éveiller leur talent. Mais c'est le savant que nous devons évoquer ici.

Lagatu fut d'abord un analyste. Son laboratoire était chargé d'un service d'analyses agricoles particulièrement lourd en un temps où la reconstitution du vignoble méridional était la préoccupation dominante. Lagatu publie, avec son collaborateur L. Sicard, un *Guide pour l'analyse des terres*, et ce guide traduit le désir de l'auteur de ne pas fournir purement et simplement d'honnêtes résultats analytiques, mais de donner à ceux-ci leur « sens agrologique », d'en déceler la « portée agricole », d'en déduire des « possibilités d'améliorations culturales ». Tâche difficile, impliquant, à côté d'une bonne éducation d'analyste, une connaissance précise des conditions climatiques de la région, des besoins des diverses cultures, des interactions entre éléments du sol et engrais, c'est-à-dire un sens agronomique avisé acquis par de patientes observations. Lagatu excellait personnellement dans ces

interprétations. Maintes publications, en dehors de ce livre, en donnent le témoignage : ses études analytiques d'un schiste de l'Espinouse, des terres de la plaine des Loyettes, des terres arables formées par le schiste séricitieux granulitisé, sans oublier son étude des terres salées du littoral méditerranéen etc.

Préoccupé d'établir des relations logiques entre l'analyse des sols et la technique agricole, il traduit les résultats de la première par des représentations graphiques et aboutit à des classifications des terres arables qui épousent les données des analyses « mécanique » et « minéralogique » et à des nomenclatures qui évoquent les « qualités agricoles » des terres.

Nous venons d'écrire, comme M. Lagatu, « minéralogique » au lieu de « chimique ». C'est qu'en effet, soucieux d'aller au delà de l'analyse chimique, de « voir » et caractériser les constituants mêmes des terres cultivées, de saisir leurs relations avec les roches mères, il introduit dans l'étude analytique l'observation au microscope polarisant de préparations de terre en plaques minces et la diagnose, poussée aussi avant que possible, des espèces minéralogiques qui les constituent. En collaboration avec le professeur A. Delage, il est pleinement initiateur dans ce domaine.

Une connaissance approfondie des sols avait comme but essentiel un maniement plus rationnel des engrais et l'amélioration des rendements. Cette préoccupation s'est traduite non seulement par les conseils judicieux que Lagatu a prodigués, mais aussi par des publications qui témoignent des bases scientifiques de ses jugements, comme de son sens aigu des réalités agricoles. Telle est sa brochure sur *La Fumure intensive et économique de la Vigne*, où il détermine quels doivent être les caractères essentiels de cette fumure et où, s'appuyant sur de solides résultats expérimentaux, il aboutit aux meilleures formules d'engrais et aux meilleures règles de leur emploi.

Connaître le sol, le fumer et l'amender au mieux d'après cette connaissance, c'est bien; c'est s'en tenir cependant à une vue incomplète des choses. C'est la plante qui tire parti du sol et chaque espèce réagit à sa façon vis-à-vis de son milieu nutritif. Le rôle des bases, chaux, potasse, magnésie, varie avec l'espèce. Lagatu le sent profondément et le démontre.

Il se demande alors s'il n'y aurait pas moyen de trouver un « test du mode d'alimentation du végétal » dans les variations de composition chimique de la feuille. On lui a reproché de vouloir juger du chimisme d'une plante par celui des feuilles seules et, comme nous allons le voir, d'une feuille unique; c'est que, par des voies scientifiques, il poursuit un but pratique, agronomique. L'on ne peut demander au végétal entier de répondre, car ce végétal, un pied de Vigne, par exemple, doit être respecté; ni même à l'ensemble du feuillage, pour la même raison et parce que celui-ci est un mélange de feuilles d'âges divers et de compositions différentes.

Lagatu, avec le professeur Maume, décide de suivre le chimisme d'une feuille

occupant une place déterminée, la première feuille susceptible de fournir un échantillon au départ de la végétation, celle qui occupe la base du rameau. Les auteurs appellent « diagnostic foliaire à un moment donné » l'état chimique, à l'instant considéré, de cette feuille prise en place et « diagnostic foliaire annuel » la série des états chimiques de cette feuille relevés par l'analyse à diverses époques du cycle végétatif. Pour que les diagnostics foliaires revêtent un sens et permettent de comprendre le « mode d'alimentation » de la plante, il faut y juxtaposer l'image du développement et du rendement et qu'ils soient faits comparativement sur feuilles empruntées à des plantes cultivées sur parcelles différemment fumées, « donnant, dans des conditions physiques pareilles, des développements et des rendements différents qu'on serait en droit d'attribuer à des modes d'alimentation différents ».

Je ne puis ici développer la technique de « diagnostic foliaire », que Lagatu et Maume ont appliquée notamment à la Vigne et à la Pomme de terre, et en mettre en valeur les résultats. Disons seulement que le « diagnostic » traduit chimiquement l'intervention de tout facteur susceptible de modifier le mode d'alimentation; on peut l'utiliser pour savoir dans quelle mesure telle modification artificielle du milieu retentit sur l'alimentation. Ainsi, une formule d'engrais étant donnée, on peut se demander comment varie l'efficacité de cette fumure avec l'époque de l'épandage. « Sans doute », explique Lagatu, « le champ d'expériences donne des indications, mais le diagnostic foliaire a l'avantage de répondre analytiquement, d'indiquer ce qui advient pour chaque principe ». Le diagnostic foliaire, dit-il encore, « met en évidence des caractères systématiquement liés au mode d'alimentation de la plante entière ».

Idées et faits n'ont pas été sans susciter des controverses, mais on ne discute que ce qui est neuf et intéressant, et l'originalité et l'utilité des concepts de Lagatu ont été généralement reconnues.

Professeur doué d'un grand talent d'exposition, Lagatu a exercé une puissante action sur les jeunes qu'il a formés; il les a pénétrés de l'idée que la pratique agricole doit chercher ses directives dans les principes et les méthodes de la Science. S'élevant au-dessus de sa spécialité, il ne craignait pas de donner à son cours de Chimie une *Introduction philosophique*, où étaient abordés le problème général de la connaissance, la nécessité de la méthode, les relations de la science expérimentale avec les sciences rationnelles.

C'est un maître de la Chimie agricole, un maître de haut esprit et de grand cœur, qui vient de disparaître.

PRÉSENTATIONS.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de *Métallurgie et Travail des métaux* du Conservatoire national des Arts et Métiers, pour la première ligne, M. *Jean Cournot* obtient 32 suffrages; il y a 1 bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, M. *Albert Roux* obtient 28 suffrages; il y a 3 bulletins blancs.

En conséquence la liste présentée à M. le Secrétaire d'État à l'Éducation Nationale et à la Jeunesse comprendra :

En première ligne...................... M. **Jean Cournot**.
En seconde ligne...................... M. **Albert Roux**.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Gaston Portevin. *Ce qu'il faut savoir des Insectes*. Volume III. *Orthoptères, Hyménoptères, Diptères et Insectes inférieurs* (présenté par M. A. Chevalier).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la construction des réseaux hydrodynamiques.* Note de M. **Henri Poncin**, présentée par M. Henri Villat.

Les constructions classiques de réseaux hydrodynamiques (Prasil...) permettent de déduire successivement les lignes de courant d'un écoulement irrotationnel de l'une d'entre elles préalablement cotée en valeurs potentielles, grâce à une intégration graphique approchée de l'équation de Laplace. Récemment, M. Barrillon a apporté aux méthodes classiques un complément très important en permettant de construire les centres de courbure des tracés diagonaux. Ainsi se trouve éliminé tout arbitraire dans ces tracés, et les triangles d'indétermination, qui se présentaient à une certaine distance de la ligne de départ, sont réduits dans de notables proportions. Ainsi s'est trouvée constituée une méthode graphique parfaitement adaptée au but poursuivi. Parmi les nombreuses applications de cette méthode, on peut citer la détermination des caractéristiques du déversement sur un profil donné à partir de relevés expérimentaux de la surface libre [1].

Nous nous proposons, dans cette Note, d'appliquer aux problèmes de

(1) Cf. Escande, *Barrages-déversoirs*.

construction des réseaux hydrodynamiques les méthodes de prolongement analytique dont le principe a été indiqué dans une Note précédente [2], dont nous conservons les notations.

L'ensemble frontière E, défini dans l'espace cartésien par le point M, est constitué par le continu à une dimension E_1 qui caractérise la courbe de base du réseau, et par le continu E_2 qui caractérise la ligne de courant extrême (dans les phénomènes de déversement : surface libre et section du seuil). Soient $(P_{1,2})$ l'espace fonctionnel complexe, $(P'_{1,2})$ l'espace dérivé. Les équations de l'hydrodynamique conduisent aux relations

(1) $$P^2(E_1) = C_1,$$
(2) $$P'^2(E_1) = f[M(E_1)],$$
(3) $$P_2(E_2) = C_2,$$

où f est une fonction déterminée par la loi de distribution des cotes en valeurs potentielles sur la ligne de base, et où C_1 et C_2 sont des constantes connues, définies par des conditions relatives au débit de l'écoulement.

L'ensemble E_1 sera choisi comme constituant fondamental, au sens précisé dans la Note indiquée; les conditions (1) et (2) seront les conditions fondamentales. La symétrie analytique de base $E(f)$ définit, dans l'espace cartésien, la fonction $\zeta(z)$ par l'affixe du transformé de z. Par un simple jeu d'écritures suivant les conventions que nous avons admises [2], on déduira des relations fondamentales un résultat différentiel local qui dépend de la fonction $\zeta(z)$, mais la théorie générale du prolongement analytique, que nous avons développée, permet d'en déduire des formules valables dans le domaine tout entier.

L'étude de la fonction $\zeta(z)$ et de la relation différentielle générale permet de définir et de construire la surface de Riemann attachée au constituant fondamental, et l'on tire de là des résultats importants sur l'allure générale de l'écoulement. En particulier, la détermination des points singuliers de cette surface met en évidence les zones d'instabilité au delà desquelles tout prolongement (analytique ou graphique) ne saurait avoir qu'un caractère illusoire. Ceci limite les possibilités d'écoulement régulier pour une courbe de base donnée avec sa répartition potentielle initiale.

D'autre part, l'inclinaison du vecteur vitesse au point M du domaine fluide sera définie, après inversion de la formule $\zeta = \zeta(z)$ sous la forme $z = z(\zeta)$, par l'argument de la dérivée du potentiel complexe défini directement, sans intégration, par la relation différentielle que l'on déduit du prolongement analytique au delà du constituant fondamental. On déterminera, en adoptant le même procédé de calcul, la courbure de la ligne de courant qui passe au

---

(2) *Comptes rendus*, 213, 1941, pp. 341-342.

point M et, par suite le lieu des points d'inflexion des lignes de flux et la construction des centres de courbure de M. Barrillon.

L'application de ces méthodes analytiques, qui permettent d'obtenir rigoureusement les caractéristiques de l'écoulement en tout point intérieur du domaine fluide, complète les méthodes graphiques dont il a été question au début de cette Note.

Pour une solution pratique, on peut effectuer explicitement le calcul des éléments caractéristiques de l'écoulement en un certain nombre de points convenablement répartis dans le domaine. Il est également commode de rechercher la représentation nomographique qui traduit directement les formules analytiques et permet de construire le vecteur vitesse en tout point du domaine fluide à partir d'un certain édifice géométrique bien défini. Une fois établis les nomogrammes de base, les constructions nécessaires à la détermination des lignes de courant sont généralement très rapides et, de plus, il est à remarquer que, dans cette méthode, les constructions qui sont relatives à chacun des points du domaine sont indépendantes les unes des autres. Ceci a pour conséquence une répartition des erreurs graphiques qui conduit à une certaine compensation. Au contraire, dans les méthodes classiques, l'erreur que l'on commet en un point déterminé du domaine provient de deux sources distinctes : *a*. les erreurs graphiques proprement dites; *b*. les erreurs qui proviennent de la substitution de lois finies approchées aux lois infinitésimales vraies. Les constructions des lignes de courant successivement réalisées à partir de la courbe de base, provoquent ainsi une accumulation d'erreurs systématiques et accidentelles qui empêche d'apprécier *a priori* l'ordre de grandeur de l'intervalle d'indétermination de la solution obtenue. Ainsi la méthode analytique, directe ou indirecte, dont nous avons donné le principe, constitue un auxiliaire intéressant des méthodes purement graphiques, en permettant une comparaison directe des résultats en un certain nombre de points de référence convenablement répartis dans le domaine. Nous avons vu d'ailleurs qu'elle permet également d'obtenir rigoureusement toutes les caractéristiques du phénomène étudié.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur dix relations conséquences des équations de Dirac.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard.**

Pour alléger l'écriture du calcul et des résultats, il est avantageux d'utiliser un symbolisme condensé dû à M. G. Juvet; désignons par $\overrightarrow{\partial^i}$ l'opérateur différentiel partiel habituel agissant à droite, et introduisons l'opérateur analogue $\underrightarrow{\partial^i}$ agissant à gauche, de manière à pouvoir écrire l'équation symbolique de Dirac et son associée de Pauli sous la forme ($\mu_0 = m_0 c . 2\pi/h$,

$\varepsilon = 2\pi e/ch$),

(1) $$\{\gamma_i(\underset{\rightarrow}{\partial^i} - i\varepsilon A^i) + \mu_0\}\psi = 0, \qquad \psi^\times\{(\underset{\leftarrow}{\partial^i} + i\varepsilon A^i)\gamma_i - \mu_0\} = 0.$$

Enfin, définissons l'opérateur différentiel antisymétrique $[\partial^i]$ suivant

$$[\partial^i] = \underset{\rightarrow}{\partial^i} - \underset{\leftarrow}{\partial^i};$$

les $[\partial^i]$, de même que les γ_i, agissent à la fois à droite et à gauche.

Cela étant, choisissant successivement, dans le tableau des 16γ, une matrice γ des cinq ordres 0, 1, 2, 3, 4, multipliant (1_1) à gauche par $\psi^\times\gamma$, (1_2) à droite par $\gamma\psi$, ajoutant et retranchant, on fait apparaître les $5 \times 2 = 10$ relations tensorielles suivantes :

	(A)	(B)
I.	$\partial_l(j^l) = 0,$	$\{T^i_i\} = -2\mu_0\{\omega^1\},$
II.	$\partial_k(m^{kl}) - \{k^l\} = 2\mu_0(j^l),$	$\partial^i(\omega^1) - \{K^i\} = 0,$
III.	$\overline{\partial^l(j^k) - \partial^k(j^l) - \{S^{kl} - S^{lk}\}} = -2\mu_0(\overline{m^{kl}}),$	$\overline{\partial^l(\sigma^k) - \partial^k(\sigma^l) - \{T^{kl} - T^{lk}\}} = 0,$
IV.	$\partial_i(\overline{m^{ij}}) + \{l^j\} = 0,$	$\partial^i(\omega^2) + \{L^i\} = -2\mu_0(\sigma^i),$
V.	$\{S^i_i\} = 0,$	$\partial_i(\sigma^i) = -2\mu_0(\omega^2),$

avec, par définition des onze tenseurs qui y figurent (¹),

$$(\omega^1) = \psi^\times\psi, \quad (j^l) = \psi^\times\gamma^l\psi, \quad (m^{ij}) = \psi^\times\gamma^{ij}\psi, \quad (\sigma^l) = \psi^\times\gamma^{-l}\psi, \quad (\omega^2) = \psi^\times\bar{\gamma}\psi,$$

$$\{k^i\} = \psi^\times\,[\partial^i]\psi - 2i\varepsilon(\omega^1)A^i, \qquad \{K^j\} = \psi^\times\gamma^{ij}[\partial_i]\psi - 2i\varepsilon(m^{ij})A_i,$$

$$\{l^i\} = \psi^\times\bar{\gamma}\,[\partial^i]\psi - 2i\varepsilon(\omega^2)A^i, \qquad \{L^j\} = \psi^\times\bar{\gamma}^{ij}[\partial_i]\psi - 2i\varepsilon(\overline{m}^{ij})A_i,$$

$$\{S^{ij}\} = \psi^\times\bar{\gamma}^i[\partial^j]\psi - 2i\varepsilon(\sigma^i)A^j, \qquad \{T^{kl}\} = \psi^\times\gamma^k[\partial^l]\psi - 2i\varepsilon\,(j^k)\,A^l;$$

dans ces formules, les $\gamma^{ij\cdots}$ désignent les produits de matrices $\gamma^i\gamma^j\ldots$; les matrices et les composantes tensorielles duales sont surmontées d'une barre, $\bar{\gamma}$, par exemple, s'entendant pour *duale de* γ^{1234}. Enfin, nous n'avons fait figurer que les tenseurs densitaires *abstraits*, c'est-à-dire dépourvus de leurs coefficients physiques (et éventuellement du facteur i qui rétablirait le caractère de réalité convenable).

Des onze tenseurs précédents, les cinq premiers sont bien connus en théorie de Dirac, ainsi que le *courant de convection* de W. Gordon $\{k^l\}$ (²) et que le *tenseur inertique non symétrique* de H. Tetrode $\{T^{kl}\}$ (³). Des dix relations écrites, I(A), II(A) (Gordon) et V(B) (Uhlenbeck et Laporte) sont classiques. Nous réservons l'interprétation de III(B), qui a été donnée par Tetrode, au moyen d'un raisonnement de dynamique relativiste non quantique. Quant aux autres relations, III(A) fournit une décomposition de

---

(¹) Le caractère tensoriel de toutes ces grandeurs est évident pour un changement de repère galiléen effectué à la première manière de Von Neumann.

(²) *Zeits. f. Phys.*, 50, 1928, p. 630.

(³) *Zeits. f. Phys.*, 49, 1928, p. 858.

la densité de moment électromagnétique, avec un premier terme $\partial^l(j^k) - \partial^k(j^l)$ très *intuitif*, et un second terme égal au *défaut de symétrie* de notre nouveau tenseur $\{S^{kl}\}$; V(A) exprime que la trace de $\{S^{kl}\}$ est toujours nulle, et IV(A) permet d'interpréter $\{l^i\}$ comme la densité de courant de polarisation magnétique; I(B) égale à un facteur près la trace du tenseur de Tetrode au premier invariant, et permet donc d'interpréter (ω^2) comme la *densité de masse propre;* II(B) et IV(B) font intervenir les gradients d'Univers des deux invariants, IV (B) fournissant une décomposition de la densité de moment cinétique propre (σ^i).

Les tenseurs (j), (m), $\{k\}$, $\{l\}$ et $\{S\}$ appartiennent en propre au système (A), et (ω^1), (σ), (ω^2), $\{K\}$, $\{L\}$ et $\{T\}$ au système (B); les grandeurs physiquement bien identifiées sont (j), $\{k\}$, (m), de nature électromagnétique, et (σ), $\{T\}$, de nature inertique. Finalement, le sous-système (A) caractérise le comportement électromagnétique et le sous-système (B) le comportement inertique du fluide de probabilité de Dirac.

En l'absence de potentiel électromagnétique extérieur $(A^i \equiv 0)$, on voit que *le système électromagnétique* (A) *et le système inertique* (B) *sont complètement indépendants.* Au contraire, *la présence d'un potentiel* A^i *produit un couplage électro-mécanique*, en introduisant dans chaque tenseur $\{\ \}$ (issu de l'opérateur antisymétrique $[\partial^i]$) un terme de nature physiquement *opposée*; c'est ainsi que se manifeste l'effet pondéromoteur du champ. On peut remarquer que cette manifestation est beaucoup plus symétrique que dans l'ancienne mécanique relativiste du point chargé, où s'introduisait seulement une impulsion-masse électromagnétique.

Remarque. — Si H^{ij} désigne le champ électromagnétique, on montre avec Tetrode que

$$\partial_k\{T^{kl}\} = \partial_k\{T^{lk}\} = 2i\varepsilon H^{kl}(j_k);$$

un calcul analogue conduit au résultat (¹)

$$\partial_i\{S^{ij}\} = \partial_i\{S^{ji}\} + 2\mu_0\{l^j\} = 2i\varepsilon H^{ij}(\sigma_i).$$

CHANGEMENTS D'ÉTAT. — *Sur le passage de l'état liquide à l'état vitreux.* Note de M. **Robert Guillien**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les liquides polaires présentent des phénomènes d'absorption électrique et de dispersion de la constante diélectrique assez bien représentés par la théorie de Debye. Si la fréquence F utilisée pour les mesures est constante, l'absorption ε'' varie, en fonction de la température, suivant une courbe en

(¹) Dans III(A), tenant compte de cette dernière relation, ainsi que de IV(A) et du fait que les divergences du dual d'un rotationnel sont identiquement nulles, on est bien conduit à une identité.

cloche dont le maximum a lieu à une température T_2. La constante diélectrique ε' est maxima à une température T_1 supérieure à T_2. T_1 et T_2 diminuent en même temps que F. J'avais observé [1] que les aluns du type α, tels que $FeNH^4(SO^4)^2$, $12H^2O$, ont à l'état cristallin des propriétés diélectriques analogues à celles des liquides polaires. J'ai pu constater en outre que, lorsque F tend vers zéro, T_1 *et* T_2 *ne tendent pas vers le zéro absolu, mais vers deux températures limites* T_{1_0} *et* T_{2_0}. J'ai également remarqué que *la chaleur spécifique est maxima à une température* T_3, *très voisine de* T_{2_0}.

Je me suis demandé si, inversement, les liquides polaires présentaient aussi ces deux propriétés : existence de températures limites T_{1_0}, T_{2_0} quand F tend vers zéro, anomalie de chaleur spécifique à une température T_3 voisine de T_{2_0}. Or la chaleur spécifique de quelques liquides a pu être mesurée [2] [3] à des températures très inférieures à leur point de fusion. Lorsque la température s'élève, la chaleur spécifique, d'abord très voisine de celle à l'état cristallisé, croît brusquement de quelques degrés, passe par un maximum à une température T_3, décroît légèrement, puis croît presque linéairement.

Il restait à voir s'il existait des températures limites T_{1_0}, T_{2_0} pour les maxima de ε' et ε'' en fonction de la température et, éventuellement, comment T_3, définie par le maximum de la chaleur spécifique, se plaçait par rapport à ces limites. En général, ce problème présente quelques difficultés expérimentales, car l'effet de la conductibilité du liquide devient de plus en plus gênant lorsque la fréquence F diminue. De nombreuses mesures avaient été faites, mais surtout avec des fréquences élevées, pour la glycérine qui reste facilement surfondue. J'ai effectué des mesures pour les fréquences de $1,27.10^6$ à 0. La température T_2 du maximum d'absorption tend vers $T_{2_0} = 191°K$.

Or *la température* T_3 *du maximum de chaleur spécifique* [2] [3] *est précisément* 191°K. *Ces mesures montrent que même la constante diélectrique statique* (*pour* $F = 0$) *ne croît pas jusqu'au zéro absolu, mais jusqu'à* T_{1_0}, *puis décroît.*

Il est intéressant de noter que ce n'est qu'en dessous de 186°K que ε' est indépendant de la fréquence (et de la température en première approximation).

Pour le propylèneglycol [2] (T_3 165°K), j'ai utilisé les mesures d'autres auteurs [4] pour tracer également les courbes (log F, T_1) et (log F, T_2). Comme pour la glycérine, ces courbes sont situées à droite de la verticale d'abscisse T_3.

D'après la théorie de Debye, les phénomènes d'absorption et de dispersion électriques sont liés à la viscosité η du milieu. Par passage de l'état liquide à

---

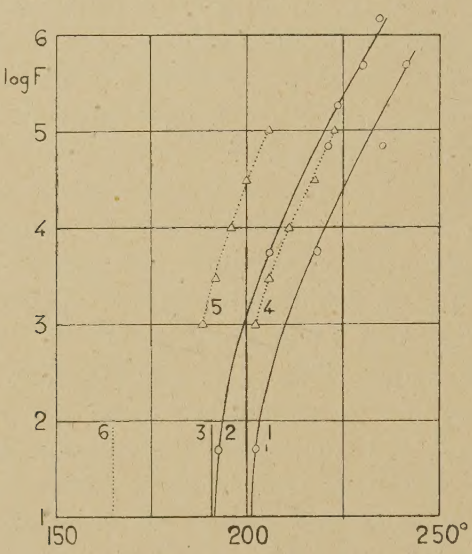
(1) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 21; 213, 1941, p. 991.

(2) G. S. PARKS et H. M. HUFFMANN, *J. Phys. Chem.*, 31, 1927, p. 1842; G. S. PARKS, H. M. HUFFMANN et F. R. CATTOIR, *J. Phys. Chem.*, 32, 1928, p. 1366.

(3) G. E. GIBSON et W. F. GIAUQUE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 93.

(4) A. H. WHITE, et S. O. MORGAN, *Physics*, 2, 1932, p. 313.

l'état vitreux, l'absorption ε'' tend vers zéro, et la constante diélectrique tend vers une valeur voisine du carré de l'indice de réfraction. Ceci s'interprète en admettant que η prend des valeurs extrêmement élevées à des températures



1, courbe log F, T_1 relative à la glycérine; 2, courbe log F, T_2 relative à la glycérine; 3, droite d'abscisse T_3 relative à la glycérine; 4, courbe log F, T_1 relative au propylèneglycol; 5, courbe log F, T_2 relative au propylèneglycol; 6, droite d'abscisse T_3 relative au propylèneglycol. (D'après les mesures de White et Morgan.)

voisines de T_3 ou T_{20}. Pour quelques liquides, la viscosité a été mesurée près du point de fusion (5) (6) et même à l'état surfondu (5). J'ai pu constater que la viscosité de ces liquides est très bien représentée par une formule proposée par G. Juge-Boirard (7) : $\log \eta = A \log(T - C) + B$. Lorsque $T = C$, η devient infini; *la constante* C *a donc une signification physique simple, elle est égale à la température de vitrification du liquide*. Pour la glycérine on trouve $C = 190°,9$ K, valeur très voisine de $T_3 = T_{20} = 191°$K. Pour d'autres corps l'accord est moins bon.

L'interprétation de tous les phénomènes précédents est la suivante. Aux températures très inférieures à T_3, la viscosité est extrêmement grande, les moments électriques sont complètement bloqués, la chaleur spécifique est faible parce que les molécules n'ont pas d'énergie de translation et de rotation appréciable. Au voisinage de T_3, la viscosité diminue très vite. Les mouvements des molécules s'établissent avec une augmentation de chaleur spécifique correspondant à l'augmentation des degrés de liberté. Comme les dipôles peuvent alors s'orienter, la constante diélectrique croît considérablement.

---

(5) G. TAMMANN et W. HESSE, *Zeits. anorg. allg. Chem.*, 156, 1926, p. 249.
(6) TOKUZO TONOMURA, *Sc. Rep. Tohoku, Imp. Univ.*, 22, 1933, p. 118.
(7) G. JUGE-BOIRARD, IIe *Congrès Mondial du Pétrole*, 2, p. 961, Paris, 1937.

MAGNÉTISME. — *Sur la mesure du coefficient d'aimantation des solides poreux.* Note de M. Clément Courty, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avions autrefois montré (¹) expérimentalement, M. Chéneveau et moi, que la mesure des coefficients d'aimantation des liquides faite avec la balance magnétique de Curie et Chéneveau, en utilisant le tube cylindrique de l'appareil, ne pouvait se faire avec précision que si le liquide étudié occupait le même volume que l'eau utilisée comme substance étalon.

Si l'on veut mesurer le coefficient d'aimantation d'un solide avec le même appareil, en utilisant toujours l'eau comme étalon, l'égalité des volumes entre le solide et l'eau est irréalisable, même si le solide est finement pulvérisé. Il faut alors avoir recours à certains artifices, pour atteindre une précision acceptable.

Dans d'autres publications (²), nous avons montré qu'avec un nouveau tube plus large et en noyant le solide dans un liquide ne le dissolvant pas, de manière à avoir un volume total égal à celui de l'eau, tout en enlevant par une succion à la trompe à eau l'air inclus dans le mélange, on obtenait de bons résultats. Il suffit d'appliquer la règle d'additivité des mélanges aux constantes magnétiques du solide et à celles du liquide dans lequel il est noyé. Par un calcul simple, connaissant les masses de solide et de liquide en présence, on obtient le coefficient d'aimantation χ du solide, avec une erreur inférieure à 1 %.

Ainsi, pour le sulfocyanate de potassium, nous avons trouvé par cette méthode $10^6\chi = -0{,}4922$ pour le sel solide noyé dans sa solution saturée faite avec de l'eau distillée ordinaire, et $10^6\chi = -0{,}4929$ pour le sel solide noyé dans sa solution saturée faite avec de l'eau bidistillée; et pourtant, les coefficients d'aimantation des deux solutions saturées n'étaient pas les mêmes : $-0{,}500 . 10^{-6}$ pour la solution dans l'eau distillée ordinaire, et $-0{,}606 . 10^{-6}$ pour la solution dans l'eau bidistillée. La mesure du coefficient d'aimantation du solide fondu dans le tube de la balance magnétique avait donné également $10^6\chi = -0{,}493$.

Il est bon de noter cependant que la méthode, appliquée au sulfocyanate noyé dans une solution alcoolique ou acétonique saturée, et qui avait donné rigoureusement le même nombre $10^6\chi = -0{,}505$ pour l'un et l'autre de ces mélanges, ne donnait plus $-0{,}493$, mais un nombre supérieur en valeur absolue de plus de 2 %.

Sans nous attarder sur ces divergences simplement signalées, nous avons tenté, depuis, d'appliquer cette méthode aux corps solides poreux.

(¹) *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 75.

(²) *Thèse Fac. Sc. Paris*, 1935, p. 105; *Bull. Soc. Chim. France*, 5ᵉ série, **3**, 1936, p. 929.

A priori, à condition que l'aspiration à la trompe à eau soit suffisante pour enlever l'air emprisonné dans les pores du solide, on prévoit que la méthode doit s'appliquer; et en fait elle s'applique.

C'est ainsi que de la porcelaine blanche concassée, de densité 2,3, de granulation 12-16, a donné comme coefficient d'aimantation $10^6\chi = +0,739$ par mesure dans l'air, et $10^6\chi = +0,738$ par mesure dans l'eau. En effet le mélange de porcelaine et d'eau renfermant 46,38 % d'eau, a donné comme coefficient d'aimantation du mélange $10^6\chi_m = +0,0615$; en prenant $10^6\chi' = -0,720$ pour l'eau, la règle des mélanges donne, pour la porcelaine, $10^6\chi = +0,7376$, soit $+0,738$ par excès.

Encouragé par ce résultat, nous avons tenté d'appliquer la méthode à un corps poreux très particulier, le charbon actif.

Là nous n'avons obtenu de résultats à peu près concordants entre le coefficient d'aimantation du solide dans l'air et celui du solide dans l'eau que dans le cas du charbon finement pulvérisé, comme le montrent les résultats suivants :

Échantillon.	Texture.	$10^6\chi$ du solide dans l'air.	$10^6\chi$ du solide dans l'eau.	Masse d'air enlevée %.
1..........	grains	+1,931	+1,508	1,86
2..........	«	+3,058	+1,834	8,92
3..........	«	+2,441	+1,742	3,11
4..........	poudre	+4,871	+5,087	0

Nous pensons, en première analyse, que le coefficient d'aimantation du charbon dans l'air, donné par la mesure, est le coefficient global du charbon et de l'air qui l'accompagne, et que, dans l'eau, le coefficient obtenu est le coefficient global du charbon et de l'air que l'aspiration et l'eau ne réussissent pas à déplacer à la température ordinaire.

Il en résulterait que, dans le cas du charbon en poudre, l'air serait en totalité fixé plus solidement sur le charbon que dans le cas du charbon en grains, pour lequel une partie non négligeable de l'air serait susceptible d'être éliminée par l'action combinée de l'aspiration et de la présence de l'eau.

Cette quantité d'air déplacée par 100^g de charbon sec sous l'action du vide en milieu aqueux, figure dans la dernière colonne du tableau précédent; on voit qu'elle varie beaucoup d'un échantillon à l'autre. Nous l'avons calculée en prenant comme coefficient d'aimantation de l'air le nombre $10^6\chi = +24,16$, généralement admis.

ÉLECTROMÉCANIQUE. — *Enregistreurs statistiques et, plus généralement, systèmes électromécaniques asservis à une grandeur physique, fonction continue ou discontinue du temps.* Note de M. **Fernand Carbenay**, présentée par M. Camille Gutton.

Nous avons exposé ([1]) plusieurs méthodes d'enregistrement statistique des perturbations électromagnétiques et nous avons indiqué le principe d'enregistreurs statistiques tels que l'équation différentielle du mouvement de l'équipage mobile admette l'intégrale particulière

$$\Phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \int e^{\frac{t}{\tau}} f(t)\, dt,$$

$f(t)$ étant la grandeur physique attachée au phénomène à enregistrer; τ, la constante de temps principale de l'enregistreur.

La présente Note a pour objet l'extension de la méthode proposée à des phénomènes se manifestant par des grandeurs physiques quelconques et, plus généralement, l'adaptation de systèmes électromécaniques, aux phénomènes auxquels ces systèmes sont soumis, par leur asservissement au mouvement de l'organe mobile sur lequel s'exerce un couple (ou une force) proportionnel à la grandeur physique $f(t)$ attachée au phénomène.

Soit $\Sigma\Gamma$ l'ensemble des couples (ou des forces) passifs, du système électromécanique, fonction du déplacement angulaire (ou linéaire) θ de l'organe mobile, compté à partir de la position d'équilibre statique, et fonction des dérivées successives, par rapport au temps, de ce déplacement jusqu'à l'ordre n

$$(1) \qquad \Sigma\Gamma = \varphi\left(\theta, \frac{d\theta}{dt}, \ldots, \frac{d^n\theta}{dt^n}\right).$$

Le but proposé s'exprime en définissant le déplacement θ de l'organe mobile, en fonction du temps, par une équation différentielle d'ordre m

$$(2) \qquad \psi\left(\theta, \frac{d\theta}{dt}, \ldots, \frac{d^m\theta}{dt^m}\right) = f(t),$$

qui est l'équation du mouvement recherché; $f(t)$ étant une fonction continue ou discontinue du temps.

La méthode consiste à asservir les paramètres du système au déplacement θ de l'organe mobile de façon que l'équation du mouvement réel se confonde avec l'équation (2) du mouvement recherché si m est égal ou supérieur à n ou de façon que l'équation du mouvement réel soit de la forme

$$(3) \qquad \psi\left(\theta, \frac{d\theta}{dt}, \ldots, \frac{d^m\theta}{dt^m}, \varepsilon_{m+1}\frac{d^{m+1}\theta}{dt^{m+1}}, \ldots, \varepsilon_n\frac{d^n\theta}{dt^n}\right) = f(t)$$

si m est inférieur à n.

([1]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1029.

$\varepsilon_{m+1}(d^{m+1}\theta/dt^{m+1})$, ..., $\varepsilon_n(d^n\theta/dt^n)$ étant respectivement plus petits, à chaque instant, que des bornes ζ_{m+1}, ..., ζ_n, fixées à l'avance, aussi petites que permettront les possibilités de réalisation de l'appareil pour la fonction $f(t)$ considérée.

L'asservissement est obtenu en appliquant au système, en plus du couple actif ou moteur $\nu f(t)$, un couple supplémentaire ou couple d'asservissement $g(t)$:

$$(4)\quad \begin{cases} g(t) = \varphi\left(\theta, \dfrac{d\theta}{dt}, \ldots, \dfrac{d^n\theta}{dt^n}\right) - \nu\psi\left(\theta, \dfrac{d\theta}{dt}, \ldots, \dfrac{d^m\theta}{dt^m}\right) & \text{si } m \geqq n, \\ g(t) = \varphi\left(\theta, \dfrac{d\theta}{dt}, \ldots, \dfrac{d^n\theta}{dt^n}\right) - \nu\psi\left(\theta, \dfrac{d\theta}{dt}, \ldots, \dfrac{d^m\theta}{dt^m}, \varepsilon_{m+1}\dfrac{d^{m+1}\theta}{dt^{m+1}}, \ldots, \varepsilon_n\dfrac{d^n\theta}{dt^n}\right) & \text{si } m < n. \end{cases}$$

de façon que le mouvement réel de l'organe mobile soit défini par l'équation

$$\Sigma\Gamma = \nu f(t) + g(t),$$

identique à l'équation (2) si m est égal ou supérieur à n et identique à l'équation (3) si m est inférieur à n.

La réalisation du couple (ou de la force) d'asservissement $g(t)$ peut se faire, en général, à partir du déplacement θ de l'équipage mobile; mais, fréquemment, les fonctions φ et ψ sont choisies de façon que le couple d'asservissement puisse être constitué en éliminant le déplacement θ, c'est-à-dire en partant de la vitesse $d\theta/dt$ de déplacement de l'organe mobile.

La méthode est susceptible d'être appliquée à la réalisation d'appareils électromécaniques tels que oscillographes, enregistreurs, transmetteurs à grande vitesse, microphones, haut-parleurs etc., comportant un organe mobile dont le déplacement doit être défini, explicitement ou non, en fonction de la grandeur physique du phénomène à l'action de laquelle les appareils sont soumis.

PHOTOCHIMIE. — *Sur la cinétique de la décomposition photochimique des solutions aqueuses d'azotures.* Note de M. **Maurice Bonnemay**, présentée par M. Jacques Duclaux.

R. Audubert et ses collaborateurs ont montré par l'étude des rayonnements U. V. émis que la décomposition d'un azoture métallique N^3M se faisait par l'intermédiaire d'azote activé N^{2*}. Ils ont suggéré le schéma suivant :

$$N^3M \rightarrow N^{2*} + NM,$$
$$N^{2*} + N^3M \rightarrow N^2 + N^{2*} + NM.$$

L'existence de N^{2*} a été mise en évidence par son spectre d'émission dans la thermolyse des azotures solides et dans l'électrolyse, la vie moyenne a même pu être mesurée dans ce dernier cas.

En raison des relations que présentent souvent entre eux les phénomènes d'émission et de décomposition photochimique, j'ai été conduit à étudier la cinétique de la décomposition des azotures en solution sous l'influence des rayons ultraviolets. Dans le cas des azotures alcalins, la décomposition provoque une importante augmentation du pH. Pour voir si cette variation de pH pouvait servir au dosage de l'azoture décomposé, j'ai également suivi la décomposition par voie colorimétrique. Le $FeCl^3$ donne en effet, en présence d'azoture, une coloration rouge variant avec la concentration et se prêtant très bien au dosage. Les résultats obtenus par la mesure du pH, en admettant qu'une molécule d'azoture décomposée détermine l'apparition d'un ion $(\overline{OH})$ en solution, et par la méthode colorimétrique, sont concordants à toutes les concentrations. La mesure du pH permet donc de connaître à chaque instant la quantité d'azoture décomposée. Les expériences ont alors été poursuivies uniquement par cette méthode.

On peut classer les résultats obtenus en trois catégories suivant le domaine de concentration :

1° De 150 à 470 g/litre de N^3Na (saturation), la courbe $pH = f(t)$ a l'allure de la courbe 1 (*fig.* 1). Les valeurs du pH correspondant aux paliers sont

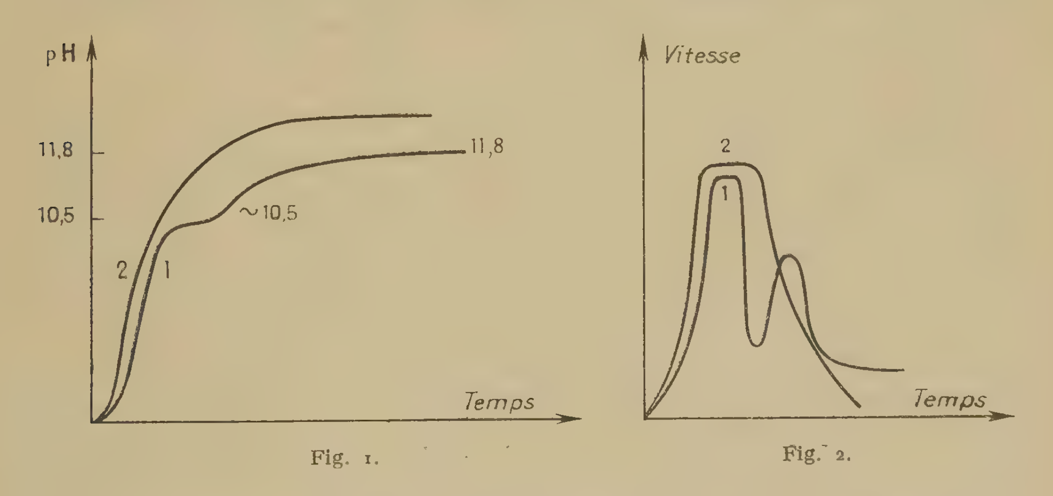


Fig. 1. Fig. 2.

sensiblement indépendantes de la concentration et égales respectivement à $10,5 \pm 0,3$ et 11,8. Les courbes de vitesse correspondantes ont l'allure de la courbe 1 (*fig.* 2). Le premier maximum croît quand la concentration augmente, le second varie en sens inverse.

2° De 0,01 N à 2 N (130 g/litre), l'allure varie avec la nature des parois de la cuve. On a observé, suivant le cas, deux modes de décomposition.

Premier mode. — Les courbes $pH = f(t)$ et $V = \varphi(t)$ ont la même allure que précédemment. Le premier maximum croît avec la concentration, mais le second passe par un minimum pour une concentration voisine de 6,5 g/litre.

Deuxième mode. — La courbe $pH = f(t)$ a l'allure de la courbe 2 (*fig.* 1)

et $V = \varphi(t)$ a l'allure de la courbe 2 (*fig.* 2). Il n'y a qu'un seul maximum de vitesse qui croît avec la concentration.

Aucune loi simple reliant la vitesse au temps ou à la concentration n'a pu être établie.

3° De N/100 à N/10000, les résultats sont de nouveau indépendants de la cuve. Les mesures qui ont été faites avec N^3Na, N^3Li, N^3K ont donné les mêmes résultats.

Les courbes $pH = f(t)$ ont l'allure de la courbe 2 (*fig.* 1), les courbes $V = \varphi(t)$ ont l'allure de la courbe 2 (*fig.* 2). La hauteur du palier de la courbe $pH = f(t)$ correspond à la décomposition totale de l'azoture. Le maximum de vitesse est très sensiblement proportionnel au carré de la concentration.

Ces résultats montrent que l'action photochimique porte sur l'ion $(\overline{N^3})$. On peut, d'autre part, rendre compte théoriquement de l'allure des courbes de vitesse observées et de la variation du maximum de vitesse avec la concentration en utilisant le schéma proposé au début.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude par l'effet Raman des fluorochloro-, fluorobromo- et fluorochlorobromométhanes.* Note de Mlle **Marie-Louise Delwaulle** et M. **Félix François**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les spectres Raman de CF^2Br^2 (¹) et de $CFCl^3$ (²) ont déjà été publiés et nous sommes en parfait accord avec les auteurs quant aux fréquences indiquées. Nous avons complété leur étude par la mesure de l'état de dépolarisation des raies.

Nous avons étudié en outre les spectres non décrits de CBr^3F, composé connu et des fluorochlorobromométhanes, qui n'avaient pas encore été préparés. Leur préparation et leurs propriétés seront données ailleurs.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-contre.

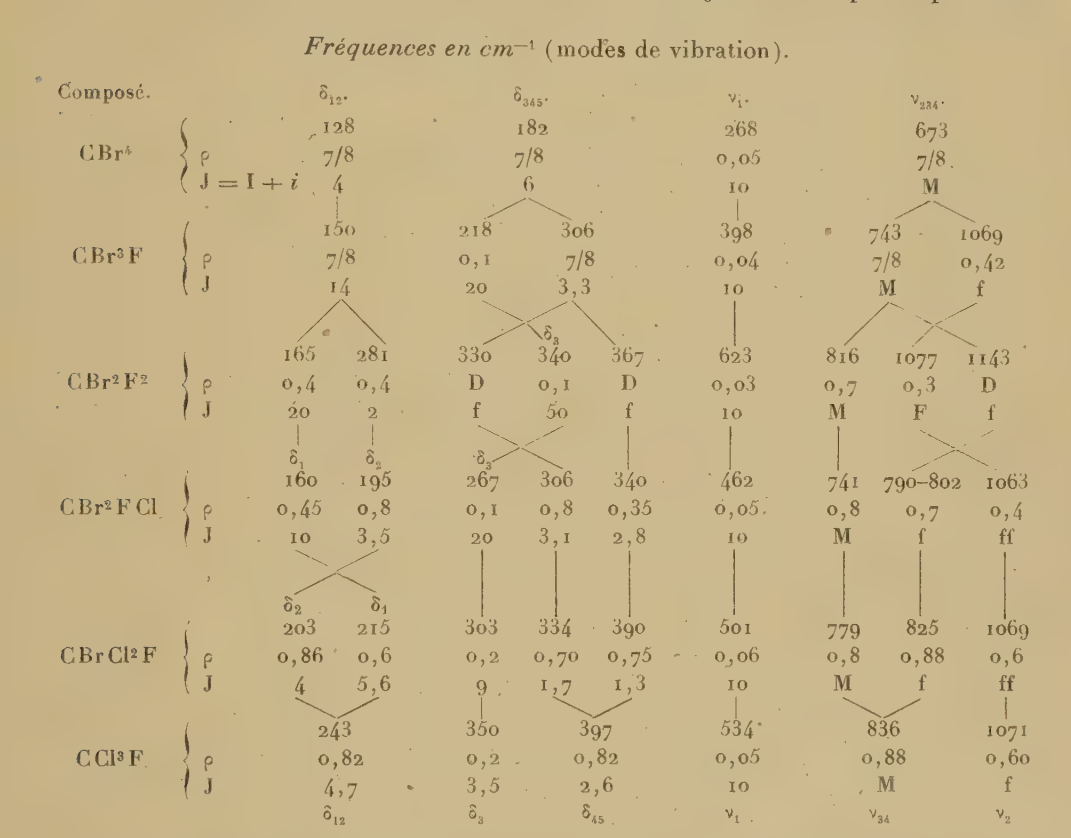
Il est intéressant de remarquer que la légèreté de l'atome de fluor entraîne pour tous ces composés une raie faible généralement, et dépolarisée, dont la fréquence est comprise entre 1063 et 1077.

Les spectres de CBr^3F et CCl^3F sont tout à fait comparables et bien conformes au spectre attendu pour une molécule tétraédrique AX^3Y. Les quatre premières raies se présentent dans l'ordre où on les rencontre dans le spectre de CCl^3Br (dépol., pol., dépol., pol.); les deux dernières se classent sans ambiguïté en une raie dépolarisée (la cinquième du spectre) et une polarisée (la sixième), alors que dans les spectres de CCl^3Br et de CBr^3Cl le coefficient de dépolarisation des deux dernières était le même et égal à 0,7.

(¹) Glockler et Leader, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 553.
(²) Glockler et Leader, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 278.

Le spectre de CBr^2F^2 est tout à fait comparable à celui de CCl^2Br^2 ([3]). Le premier doublet de ces deux spectres comporte une première raie forte et une seconde plus faible, le coefficient de dépolarisation étant exactement le même pour les deux, alors que l'une seulement devrait être polarisée. Cette anomalie n'existe plus dans le cas des molécules moins symétriques CBr^2ClF et CCl^2BrF, où la raie la plus forte du doublet est toujours celle qui est polarisée.

Fréquences en cm^{-1} (modes de vibration).



Composé.		δ_{12}.		δ_{345}.			ν_1.	ν_{234}.		
CBr^4		128		182			268	673		
	ρ	7/8		7/8			0,05	7/8		
	J = I + i	4		6			10	M		
CBr^3F		150		218	306		398	743	1069	
	ρ	7/8		0,1	7/8		0,04	7/8	0,42	
	J	14		20	3,3		10	M	f	
CBr^2F^2		165	281	330	340 (δ_3)	367	623	816	1077	1143
	ρ	0,4	0,4	D	0,1	D	0,03	0,7	0,3	D
	J	20	2	f	50	f	10	M	F	f
CBr^2FCl		160 (δ_1)	195 (δ_2)	267 (δ_3)	306	340	462	741	790–802	1063
	ρ	0,45	0,8	0,1	0,8	0,35	0,05	0,8	0,7	0,4
	J	10	3,5	20	3,1	2,8	10	M	f	ff
$CBrCl^2F$		203 (δ_2)	215 (δ_1)	303	334	390	501	779	825	1069
	ρ	0,86	0,6	0,2	0,70	0,75	0,06	0,8	0,88	0,6
	J	4	5,6	9	1,7	1,3	10	M	f	ff
CCl^3F		243		350	397		534	836		1071
	ρ	0,82		0,2	0,82		0,05	0,88		0,60
	J	4,7		3,5	2,6		10	M		f
		δ_{12}		δ_3	δ_{45}		ν_1	ν_{34}		ν_2

Les molécules CBr^2ClF et CCl^2BrF n'ont pas même symétrie que la molécule CBr^2F^2 : ainsi, bien que ces molécules tétraédriques aient un spectre de neuf raies, ces raies ne se correspondent pas toutes.

La théorie prévoit en effet quatre raies polarisées pour les spectres des molécules AX^2Y^2 et six raies polarisées pour ceux des molécules AX^2YZ. Les quatre raies polarisées du spectre de CB^2F^2 ont leur correspondante, identifiable sans ambiguïté, dans les spectres de CBr^2ClF et CCl^2BrF. Les raies faibles δ_4 et δ_5 du spectre de CBr^2F^2 encadrent la raie forte γ_3, disposition également rencontrée pour CBr^2Cl^2. Dans les spectres de CBr^2ClF et CCl^2BrF, ces deux fréquences sont toutes deux supérieures à δ_3. L'une

(3) M. L. DELWAULLE et F. FRANÇOIS, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 266.

d'elles étant nettement polarisée dans le spectre de CBr^2ClF, il devrait donc en être de même dans celui de CCl^2BrF. Une autre raie des deux spectres de CCl^2BrF et CBr^2ClF devrait être également polarisée : nos mesures ne permettent pas de l'identifier.

PHYSICOCHIMIE. — *Sur la théorie des déformations plastiques des monocristaux.* Note de MM. **Pierre Laurent** et **Jacques Valleur**, présentée par M. Léon Guillet.

L'expérience a montré que les déformations plastiques des monocristaux se produisaient par glissement le long de plans cristallographiquement définis pour des cisaillements de 1000 à 10000 fois plus faibles que les cisailllements théoriques de rupture. Les travaux de divers auteurs [Smekal, Taylor, Becker, Orowan, Burgers (1), Köchendorfer (2)...] ont conduit à considérer le glissement plastique comme le résultat de la propagation, sous l'effet du cisaillement extérieur, d'un défaut local. Ce défaut local, que l'on appelle un accrochage, serait dû à un atome occupant dans le réseau cristallin une position anormale; il prendrait naissance, par suite de l'agitation thermique, à la limite des blocs-mosaïque du cristal, où existerait une concentration d'efforts analogue à celle que l'on observe au fond des entailles. S'appuyant sur la statistique de Bolzmann, Becker a montré que la vitesse de glissement plastique u était liée au cisaillement σ agissant dans le plan de glissement par la formule

$$u = A e^{-\frac{B}{KT}\left(1-\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^2}, \tag{1}$$

où A, B, σ_1 sont des constantes du corps, indépendantes de la température absolue T, et où K est la constante de Boltzmann.

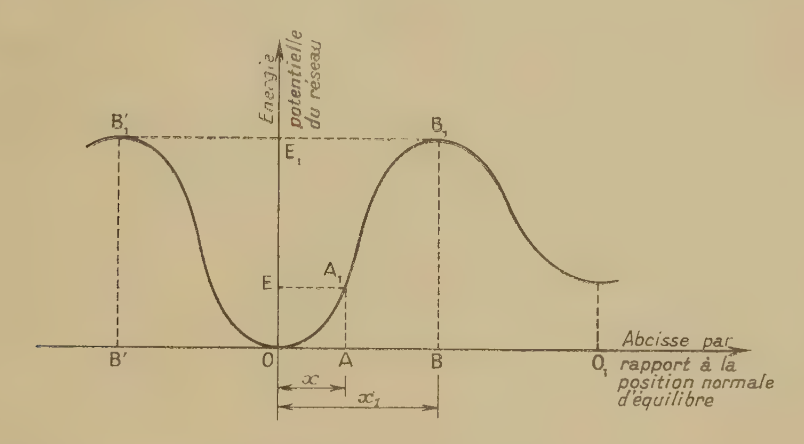
Cette formule admet implicitement que les atomes vibrent comme un oscillateur harmonique dont l'énergie est proportionnelle au carré de l'amplitude. Si cette hypothèse est admissible quand on considère l'ensemble des atomes, elle ne l'est plus dans la théorie de la plasticité dans laquelle on considère les vibrations d'atomes d'énergie anormale; d'autre part, comme nous le verrons par la suite, le coefficient A dépend en réalité de la température T. La théorie de Becker a permis à Orowan de retrouver la variation du cisaillement critique (limite élastique) avec T, et à Köchendorfer les modifications de la forme des courbes de consolidation (courbe cisaillement-glissement plastiques) en fonction de T; mais elle n'a pas donné l'explication des résultats de Chalmers

(1) *Elastizität, Plastizität u. Struktur der Materie*, Chap. V, par Houwink, Dresden, 1938.

(2) *Plastische Eigensch. von Krist. u. metall. Werk.*, Springer, 1941.

sur les variations du cisaillement critique avec la vitesse de l'essai. Il nous a donc semblé intéressant de reprendre cette théorie à la base.

Soit un atome dont la position l'équilibre stable est O; si un accrochage se forme, cet atome viendra en O_1, où il sera encore dans une position d'équilibre stable. Dans chacune de ces positions, l'énergie potentielle présente un minimum relatif; donc en fonction de l'abscisse x de l'atome sur la droite OO_1 on peut représenter cette énergie potentielle par une courbe telle que celle de la figure; cette courbe doit avoir un maximum entre O et O_1, soit $x_1 = OB$



la position de ce maximum. Négligeons provisoirement l'agitation thermique. Si l'on exerce dans la direction OO_1 un cisaillement σ, l'atome O se déplace d'une quantité OA proportionnelle à σ (loi de Hooke), l'énergie du réseau est alors $AA_1 = E$. Si σ_1 est le cisaillement nécessaire pour amener l'atome en B_1 sous l'action de σ_1, l'accrochage naîtra sous le simple effet de la force extérieure. Envisageons maintenant l'effet des vibrations thermiques. La position d'équilibre de l'atome étant A, si des vibrations thermiques peuvent l'amener au moins en B, l'accrochage naîtra sous l'effet combiné des forces extérieures et de l'agitation thermique. La condition pour que, pendant l'instant compris entre t et $t + dt$, naisse un accrochage, est que les vibrations thermiques de l'atome aient une énergie supérieure ou égale à $BB_1 - AA_1$ pendant ce même instant. Comme nous ne connaissons pas la forme de la courbe OA_1B_1, posons en première approximation, comme l'a fait Köchendorfer,

$$E = \frac{E_1}{2}\left(1 - \cos\pi\frac{x}{x_1}\right), \tag{2}$$

mais en admettant la validité de la loi de Hooke entre O et B $x/x_1 = \sigma/\sigma_1$, d'où

$$E = \frac{E_1}{2}\left(1 - \cos\pi\frac{\sigma}{\sigma_1}\right). \tag{3}$$

Pour qu'un accrochage se produise, il faut qu'à l'instant considéré l'atome

ait au moins l'énergie E_n

(4) $$E_n = E_1 - \frac{E_1}{2}\left(1 - \cos\pi\frac{\sigma}{\sigma_1}\right) = E_1\left(1 - \sin^2\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{\sigma_1}\right).$$

L'oscillateur, qui constitue l'atome vibrant, possède une énergie, d'après la mécanique quantique, égale à

(5) $$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu,$$

où n est un nombre entier, h la constante de Planck, ν la fréquence des vibrations de l'atome. Considérons en première approximation, comme dans la théorie d'Einstein, que ν a la même valeur pour tous les atomes du cristal. D'après la statistique de Bolzmann la probabilité P_n pour que l'énergie de l'oscillateur devienne, pendant l'instant dt, égale à $(n + 1/2)h\nu$, est proportionnelle à

(6) $$P_n = \beta e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})h\nu}{KT}},$$

où T est la température absolue, K la constante de Boltzmann; la constante β est définie par la condition

(7) $$\sum_{n=0}^{n=\infty} P_n = \sum_{n=0}^{n=\infty} \beta e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})h\nu}{KT}} = 1,$$

ce qui donne

(8) $$\beta = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}}\right)e^{\frac{h\nu}{2KT}}.$$

Posons $h\nu/K = \Theta$, Θ est la température caractéristique d'Einstein. La probabilité pour que l'énergie de l'oscillateur devienne, pendant l'instant dt, supérieure ou égale à $(n + 1/2)h\nu$ est proportionnelle à

(9) $$P_n^1 = \sum_n^{\infty} \beta e^{-\frac{(n+\frac{1}{2})h\nu}{KT}} = e^{\frac{\Theta}{2T}} e^{-\frac{E_n}{KT}}.$$

La probabilité de formation d'un accrochage dans le sens du cisaillement (accrochage direct) est par suite

(10) $$P_d = e^{\frac{\Theta}{2T}} e^{-\frac{E_1}{KT}\left(1 - \sin^2\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)}.$$

Mais, si, sous l'action des vibrations l'atome vient en B′ au lieu de B, un accrochage peut se produire en sens inverse du cisaillement extérieur (accrochage indirect); on verrait par le même raisonnement que la probabilité de sa formation pendant l'instant dt est proportionnelle à

(11) $$P_i = e^{\frac{\Theta}{2T}} e^{-\frac{E_1}{KT}\left(1 + \sin^2\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)}.$$

Quand un accrochage se propage dans le cristal, il crée un glissement plastique égal à une maille λ du réseau; Templor a montré qu'accrochages directs et indirects se déplaçaient en sens inverse; par suite, la vitesse de glissement peut être posée égale à

$$u = \alpha_1 \lambda (P_d - P_i),$$

α_1 étant une constante dépendant uniquement de la nature du réseau, ou

$$(12) \qquad u = 2\alpha_1 \lambda e^{\frac{1}{T}\left(\frac{\Theta}{2} - \frac{E_1}{K}\right)} \mathrm{S}h \frac{E_1}{KT}\left(\sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{\sigma}{\sigma_1}\right).$$

Il n'est pas possible de développer ici les applications de cette formule. Elle donne pour les variations du cisaillement critique et de la forme des courbes de consolidation des résultats voisins de ceux de la théorie de Köchendorfer, sauf aux basses températures, où l'on trouve que même au zéro absolu subsiste une plasticité appréciable, fait déjà prévu par Ekstein ([3]). Cette théorie donne pour la variation du cisaillement critique avec la vitesse d'essai des résultats conformes à l'expérience et permet d'expliquer en particulier le microfluage de Chalmers. Il nous a été, d'autre part, possible d'étudier la régénération à température constante, les lois du fluage à température et charge constantes, de montrer la possibilité pour les monocristaux en tension homogène d'un effet Bauschinger et de phénomènes de réactivité.

MINÉRALOGIE. — *Recherche d'éléments rares dans quelques minéraux du calcium.* Note de MM. **Jean Orcel** et **Marcel Servigne**.

Le procédé d'analyse par luminescence, publié par l'un de nous ([1]), a été appliqué à la recherche des terres rares dans différents minéraux du calcium, provenant de gisements divers et choisis parmi des types qui n'avaient pas encore été étudiés du présent point de vue.

I. *Powellite.* — L'échantillon utilisé a été puisé dans la Collection du Muséum. Il provient des conglomérats de la mine de South Hecla et Calumet (Michigan) qui fait partie des gisements de cuivre du Lac supérieur ([2]). La powellite y est associée à de la calcite, en cristaux à larges clivages, à de l'épidote en agrégats de petits cristaux vert d'herbe, et à quelques globules de cuivre natif partiellement transformés en azurite pulvérulente. Elle se présente

---

([3]) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1098.

([1]) M. Servigne, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 863; *Bull. Soc. franç. Minér.*, 52, 1939, p. 262.

([2]) G. A. Koenig et L. Hubbard, *Am. Journ. of Sc.*, 3d ser., 46, 1893, pp. 356-358; B. S. Butler et W. S. Burbank, *U. S. Geol. Surv., Prof. Paper* 144, 1929.

en groupe d'octaèdres quadratiques vert bleuâtre pâle, dont les dimensions ne dépassent pas 1 ou 2^{mm}. Par triage à la pince, on peut les isoler facilement des minéraux englobants. Ils ont été ensuite broyés finement et soumis à l'excitation directe d'une décharge luminescente dans la vapeur de mercure à basse pression. Le spectre d'émission du molybdate de calcium naturel a pu être fixé en quelques minutes au moyen d'un spectrographe lumineux ouvert à $f/4$, avant que les radiations ultraviolettes de courte longueur d'onde n'amorcent la décomposition photochimique de la substance. Une nouvelle portion de l'échantillon a été incorporée ensuite à un poids égal de tungstate normal de calcium pur, et le mélange des deux composés isomorphes fondu dans un creuset de quartz. Les cristaux mixtes obtenus après refroidissement constituent un milieu diluant d'élection pour les luminogènes que sont les terres rares. Ils ont l'avantage d'être beaucoup moins photo-sensibles que le molybdate de calcium pur, et permettent des poses spectrographiques plus prolongées.

Les spectres obtenus dans le visible, avec des plaques Ilford hypersensitives, ne laissent paraître aucune raie ou bande nettement imputable à une terre rare connue. *La powellite examinée ne peut donc renfermer que moins de un dix-millionième des terres rares accessibles au procédé d'analyse adopté.* L'étude du spectre d'arc de la même substance avait déjà démontré l'absence en quantité notable des éléments recherchés. Cependant cette étude a mis en évidence six raies propres au *germanium*, indiquant une proportion de l'ordre du cent-millième; ce dernier résultat a été confirmé par M. J. Bardet. L'ensemble des opérations précédentes n'a nécessité que $0^{g},050$ de matière.

II. *Calcites et aragonites.* — L'étude spectrographique est précédée d'un traitement du minéral par chauffage à 1000°C., pendant deux heures, avec une quantité convenable d'acide tungstique pur. Le tungstate normal de calcium obtenu devient fortement luminescent et l'étude de son spectre d'émission vers 80° est favorable à la recherche des terres rares. C'est ainsi que, dans la calcite du gîte plombo-zincifère de Joplin (Missouri), en plus du néodyme déjà signalé ([3]), la méthode fait apparaître quelques terres cériques, parmi lesquelles l'oxyde de *praséodyme* et celui de *samarium*, avec une intensité correspondant à une proportion de l'ordre du cent-millième. De nombreuses autres calcites, formées la plupart dans des conditions superficielles, n'ont rien donné de positif.

D'autre part, au sujet des aragonites, nous signalerons des traces de terres rares dans une aragonite en grands cristaux bacillaires trouvée dans les anfractuosités des basaltes de Loom-Bay (Ile Kerguelen); des terres cériques, et principalement les oxydes de praséodyme et de samarium dans deux aragonites d'Espagne (Molina, Aragon).

([3]) W. P. Headden, *Am. Journ. of Sc.*, 5e ser, 8, 1924, pp. 509.

Conclusion. — Les points suivants sont à souligner parmi les résultats obtenus : 1° la grande pureté d'une powellite. Ce minéral peut dès lors être rapproché des nombreux molybdates naturels analysés jusqu'ici, souvent privés de terres rares ([4]), ainsi que de certaines scheelites à teneur élevée en molybdène, également pures à cet égard ([1]). Toutefois on doit noter qu'il existe d'autres scheelites molybdènifères riches en terres rares ([1]); 2° la présence du germanium à l'état dispersé dans ce minéral est à rapprocher de la présence de traces de molybdène dans la germanite de certains gîtes de cuivre ([5]), ce qui confirme les rôles géochimiques comparables joués par le germanium et le molybdène; 3° partout où des métaux de la série des terres rares ont été mis en évidence, on a noté l'absence de terres yttriques pour lesquelles la méthode d'analyse employée se montre cependant très sensible. Enfin la dispersion des terres cériques paraît fréquente dans les minéraux de gîtes hydrothermaux d'origines diverses. Elle semble par contre très restreinte dans les gîtes dus à des phénomènes superficiels.

La séance est levée à 15h45m.

L. B.

([4]) Gmelin, *Handbuch der anorg. Chem.*, 39, 1938, p. 31.
([5]) H. Moritz, *N. Jahrb. f. Min.*, Beil. 67A, 1933, p. 130-134.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances d'avril 1942.

Les travaux et les jours. *Biologie des Abeilles,* par Maurice Caullery, avec la collaboration de P. Grassé, L. Berland, P. Grenier, Germaine Cousin, M. Mathis, E. Roubaud. Paris, Presses universitaires de France, 1942; 1 vol. 19cm.

Que sais-je ? *L'Agriculture coloniale,* par Auguste Chevalier. Paris, Presses universitaires de France, 1942; 1 vol. 17cm,5.

Rapport annuel sur l'état de Paris pour l'année 1938; *pour l'année* 1939, par Ernest Esclangon. Paris, Imprimerie Nationale, 1940 et 1941; 2 fasc. 27cm.

Commémoration de l'œuvre d'André-Eugène Blondel. Paris, Gauthier-Villars, 1942; 1 vol, 24cm.

Actualités scientifiques et industrielles. 904. *Mesures.* Tome I. *Introduction à l'art de la mesure*, par G. A. Boutry. Paris, Hermann et Cie, 1942; 1 vol. 25cm,5 (présenté par M. A. Cotton).

Note bibliographique sur la collection des Meddelelser our Grönland, par EMMANUEL DE MARGERIE. Extrait du *Bulletin de la Section de géographie* du Comité des travaux historiques et scientifiques. Paris, Imprimerie Nationale, 1941; 1 fasc. 23^{cm}.

Comptes rendus de quelques ouvrages présentés en 1940 *à la Section de géographie* du Comité des travaux historiques et scientifiques, par EMMANUEL DE MARGERIE. Extrait du *Bulletin de la Section de géographie* du Comité des travaux historiques et scientifiques. Paris, Imprimerie Nationale, 1941; 1 fasc. 23^{cm}.

Publications scientifiques et techniques du Secrétariat d'État à l'Aviation. *Étude du coefficient polytropique de détente dans un moteur à explosion,* par MAX SERRUYS. Paris, Ed. Blondel La Rougery et Gauthier-Villars, 1941; 1 vol. 27^{cm} (présenté par M. L. Guillet).